1-Phenyl-4isonitroso-5-triazolon
und seine Spaltungsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ludwig Taub

aus Sensburg O.-Pr.

ACAD. MED. BÄT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1905.

Von der Fakultät angenommen am 2. August 1905.

Herrn Apotheker

L. Lange und Frau Gemahlin

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *O. Dimroth* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

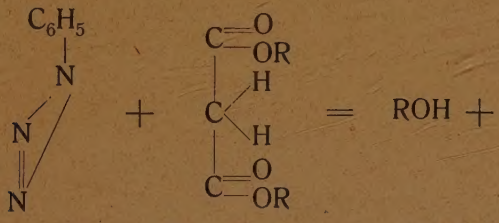
Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. O. Dimroth

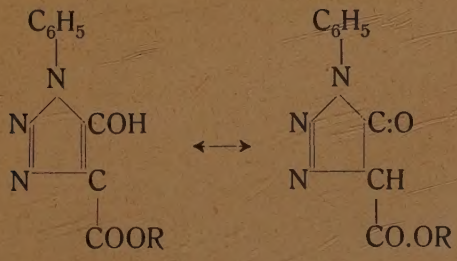
meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Theoretischer Teil.

Dimroth und seine Schüler haben durch Kondensation von Phenylaziden mit Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumalcoholat eine Reihe von 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureestern dargestellt, die in zwei desmotropen Formen existieren:



Phenylazid + Malonsäureester Alkohol

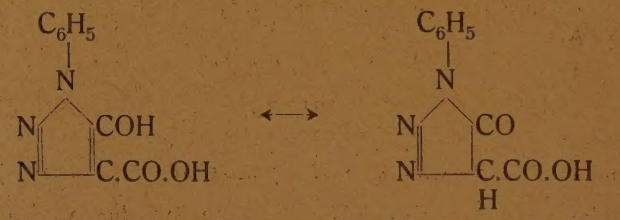


Enol- Keto-

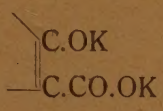
Ester

Die Umlagerungsgeschwindigkeit dieser Ester aus der Keto- in die Enolform, bezw. umgekehrt, kann in vielen Fällen mittels einer chemischen Methode durch eine einfache Titration [1]) verfolgt werden.

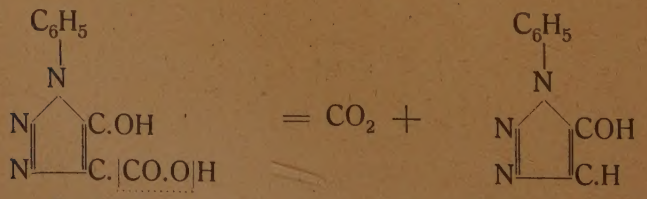
Durch Verseifung der Ester gelangt man zu den Triazolkarbonenolsäuren, die sich in ätherischer Lösung in die Ketoform umlagern:



Beide Säuren sind mit KOH titrierbar; die Enolsäure bildet ein Dikaliumsalz, das auch durch Umlagerung der Ketosäure mit 2 Mol. alkoholischem KOH erhalten wird.



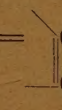
Wird die Enolsäure mit Wasser zum Sieden erhitzt, so entsteht daraus durch Abspaltung der Karboxylgruppe 1-Phenyl-5-oxytriazol vom Schmelzpunkt 118—119°.



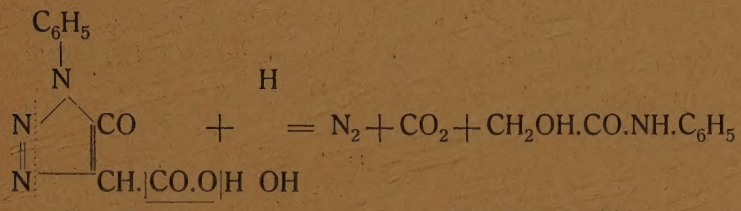
Enolsäure: Phenyloxytriazol

[1]) Titration mit KI + KIO_3, siehe O. Dimroth Annal. 335. 1904. S. 31.

Die Erwartung, nunmehr aus der Ketosäure unter gleichen Bedingungen das desmotrope Phenyltriazolon



zu erhalten, hat sich bisher nicht erfüllt. Denn kocht man Ketosäure mit Wasser, so findet eine Sprengung des Triazolringes statt, und es resultiert nach Austritt von N_2 und CO_2 Glykolsäureanilid, dessen Konstitution durch Aufspaltung mit Salzsäure bewiesen werden konnte:



Ketosäure: Glykolsäureanilid

Auch die Versuche, Phenyloxytriazole in die isomeren Triazolone umzulagern, sind ergebnislos geblieben[1]). Beim Kochen von Phenyloxytriazol mit Benzol, Xylol und ähnlichen Lösungsmitteln entsteht kein Triazolon, sondern komplizierte Zersetzungsprodukte.

Die Enolform, die bei den Triazolkarbonsäureestern und den Karbonsäuren den labilen Zustand bildet, ist also mit dem Ersatz der Karboxylgruppe durch H, CH_3, COC_6H_5 etc. in den Phenyloxytriazolen zur allein beständigen geworden.

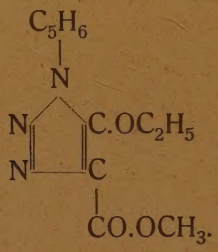
Den Beweis für den Enolcharakter des Phenyloxytriazols hat *Dimroth*[2]) in ausgiebiger Form geführt. Es ist eine Substanz von sauren Eigenschaften und bildet

---

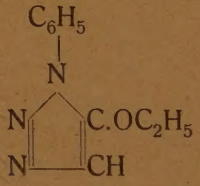
[1]) Dimroth. A. 335. 04. S. 89.

[2]) S. 83. Letsche Tübing. Dissert. 1902.

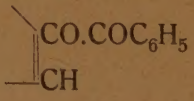
wohlcharakterisierte Salze. Aus dem Silbersalz des Phenyloxytriazolkarbonsäuremethylesters erhielt *Dimroth* mit Jodäthyl einen Äthyläther von der Formel



Dieser Äther lässt sich zur Karbonsäure verseifen und durch Abspaltung der Karboxylgruppe in Phenyläthoxytriazol überführen, das die Äthylgruppe an O gebunden enthält:



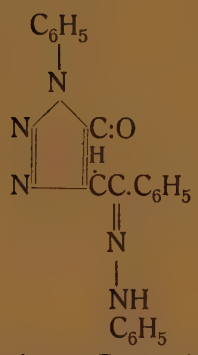
Ebenso führte die Benzoylierung des Phenyloxytriazols nach dem *Claisen*schen Pyridinverfahren zum Benzoylphenyloxytriazol, in dem das Benzoylradical schlechterdings



am Sauerstoff sitzen muss. Die Einwirkung von Phenylhydrazin oder Semikarbazon hätte nämlich, falls eine Ketogruppe vorhanden wäre, ein Hydrazon, von der Formel*): bezw. ein Semikarbazon ergeben müssen. Beide Agentien spalten aber das Benzoyl in Form von symmetrischen

*) Siehe folgende Seite oben.

*)



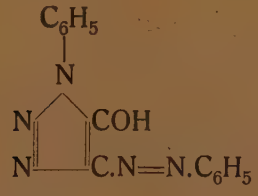
Benzoylphenylhydrazin, bezw. Benzoylsemikarbazid ab und regenerieren das Phenyloxytriazol.

Den obengenannten Fällen, in denen das Triazol deutlich als Enol in Reaktion tritt, stehen nun zwei andere gegenüber, in denen man Verbindungen erhielt, die als Derivate des hypothetischen Phenyltriazolons gedacht werden können.

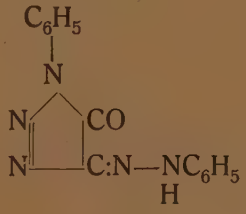
Eberhardt[1]) gewann nämlich durch Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Phenyloxytriazol, je nachdem er in schwach oder stark alkalischer Lösung arbeitete, zwei isomere Produkte, das erste in farblosen Blättern, vom Schmelzpunkt 162°—163°, das andere in roten Nadeln, die bei 131°—135° schmelzen.

Die Konstitution des farblosen Isomeren hat *Eberhardt* nicht mehr festgestellt. Für das gefärbte Produkt sind nun zwei Formeln diskutabel:

I.



II.



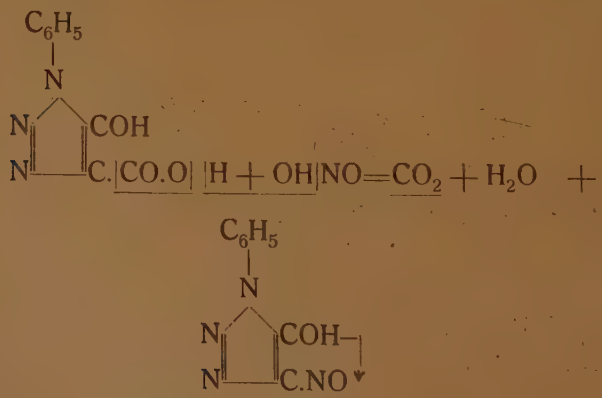
[1]) Tübg. Dissert. 02.

Nach I wäre der Körper als Benzolazophenyloxytriazol, nach II als das isomere Hydrazon anzusprechen.

Ich studierte nun die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyloxytriazol, um zu versuchen, ob ein Nitrosoprodukt entsteht und ob dieses gleichfalls in zwei isomeren Formen auftritt. Die Untersuchung dieser Verbindung absorbierte aber die Zeit so vollständig, dass an die Frage nach der Konstitution der beiden Azoverbindungen nicht mehr herangetreten werden konnte.

Zur Gewinnung des Nitrosoproduktes hat man nicht nötig, wie *Eberhardt* bei Darstellung seiner Azoverbindungen verfuhr, das Phenyloxytriazol auf dem von ihm beschriebenen umständlichen Wege zu isolieren. Man kommt viel rascher und glatter zum Ziele, wenn man den Ketoester mit überschüssigem Kaliumhydroxyd zur Enolsäure verseift und auf diese salpetrige Säure einwirken lässt.

Die Enolsäure spaltet hierbei ihr Carboxyl ab und bildet glatt das Nitrosoderivat des Phenyloxytriazols:



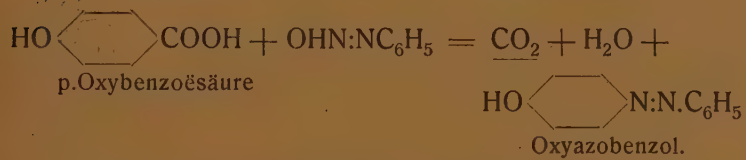
Diese CO_2 abspaltung bildet eine vollständige Analogie zu dem Verhalten des Acetessigesters,[1]) der nach Ver-

[1]) v. Pechmann B. 24. 3954 (1891).

seifung zur Acetessigsäure durch Zugabe von $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 unter Austritt von CO_2 in Isonitrosoaceton übergeführt wird. Auch die Paraoxybenzoesäure spaltet bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen die Carboxylgruppe ab.[1])

$$CH_3CO.CH_2COOH + HONO = \underline{CO_2} + H_2O + CH_3CO.C(H):NOH$$

Aetessigsäure — Isonitrosoaceton

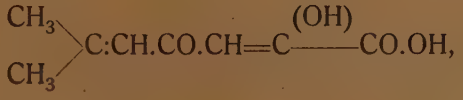


p.Oxybenzoësäure — Oxyazobenzol.

Die rote Diazoverbindung Schmelzpunkt 131°—132° von *Eberhardt* ist ebenfalls durch direckte Kuppelung von Diazobenzolchlorid mit der Enolsäure darstellbar.

Um zu ermitteln, ob das erwartete isomere Nitrosoprodukt aus der Ketosäure entsteht, liess ich auch auf diese salpetrige Säure einwirken. Alle darauf hinzielenden Versuche führten aber zu dem Ergebnis, dass die Ketosäure weder mit Diazoniumsalzen noch mit salpetriger Säure eine Verbindung eingeht.

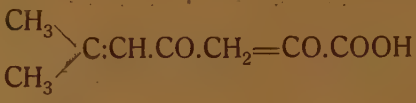
Dieses Ergebnis scheint mir einer Verallgemeinerung fähig zu sein. Denn wie einige Versuche mit den nach *Claisen* s[2]) Angaben dargestellten Mesityloxydoxalsäureestern zeigten, ist auch nur hier die α-Mesityloxydoxalsäure:



---

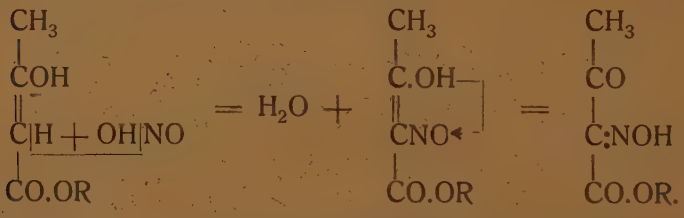
[2]) Limpricht A. 263. 236 (1891).
[1]) Ann. 291.

die eine Enolgruppe aufweist, imstande, sich mit Diazobenzol, bezw. salpetriger Säure, zu verbinden. In der β-Säure

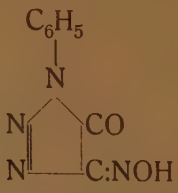


tritt bei Einwirkung beider Agentien, ebenso wie in der Triazoloncarbonsäure, eine komplizierte Zersetzung ein.

Man ist hiernach vielleicht zu der Annahme berechtigt, dass auch der Acetessigester bei seiner Verbindung mit salpetriger Säure als β-Oxycrotonsäureester fungiert, und dass die Umlagerung des Nitrosoacetessigesters in die Isonitrosoverbindung erst sekundär erfolgt:



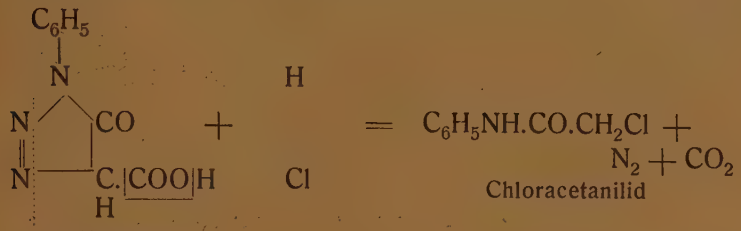
Auch dem von mir dargestellten Nitrosoderivat des Phenyloxytriazols wird man nach dem Studium seines Verhaltens die Formel des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons zuerkennen müssen:

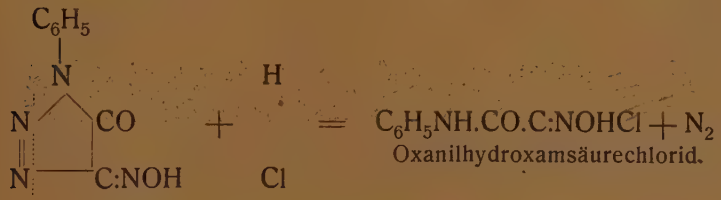


Isonitrosotriazolon bildet zitronengelbe Nadeln, die sich unter dem Einfluss von Licht und Luft sehr rasch zersetzen. Auch seine Lösungen in den verschiedensten Solventien sind nur kurze Zeit haltbar. Es zeigt nicht die

für echte Nitrosokörper charakteristische Liebermann'sche Reaktion. Es hat schwach saure Eigenschaften und bildet Alkalisalze, aus deren rotblauer Lösung es durch Säuren wieder ausfällt.

Die Aufspaltung des Isonitrosotriazolons mit konz. Salzsäure erfolgt, wie die der Ketosäure, unter Sprengung des Triazolringes und Bildung eines Anilids:





Durch diese analoge Spaltung wird meine Annahme gestützt, dass das vorliegende Nitrosoprodukt ein Derivat des hypothetischen Phenyltriazolons ist.

Die Reduktion des Isonitrozotriazolons zur Aminoverbindung war nicht ausführbar. Mit Zink und Eisessig, die *Knorr*[1]) zur Isolierung von Aminopyrazolonen mit Erfolg anwandte, erhält man schwerlösliche gelbbraune Zersetzungsprodukte, die nicht krystallisieren. Wird die bei Temperaturen unter 0° reduzierte Lösung sofort in eine alkoholische Auflösung von Benzaldehyd filtriert, so entsteht anscheinend eine gelb gefärbte Benzalverbindung, die sich

[1]) Ann. 238. 191. 293. 58.

aber schon während des Filtrierens zersetzt. Versuche mit $SnCl_2$ in salzsaurer und mit Aluminiumamalgam in neutraler ätherischer Lösung hatten auch keinen Erfolg; letztere Methode liefert braune, pyridinartig riechende, amorphe Zersetzungsprodukte.

Löst man Isonitrosotriazolon in Wasser, Alkohol oder Säuren, so tritt bereits in der Kälte, fast augenblicklich aber beim Erwärmen eine Aufspaltung eigentümlicher Art ein, deren Ergebnisse Gegenstand meiner weiteren Untersuchungen waren.

Durch Salzsäure wird das Isonitrosotriazolon wie ich bereits erwähnt habe, in Stickstoff und Oxanilhydroxamsäurechlorid gespalten. Aus diesem Säurechlorid entsteht neben andern noch zu erörternden Produkten durch Hydrolyse die freie Oxanilhydroxamsäure:

$$C_6H_5NH.CO.C{:}NOH.COOH.$$

Sie war sehr schwer in krystallisiertem Zustande zu fassen, weil ihre Lösungen die Neigung besitzen, zu dicken Gallerten zu erstarren.

Die Oxanilhydroxamsäure zeigt die charakteristischen Merkmale der Hydroxamsäuren. (Färbung mit $FeCl_3$, Cusalz)

Der vollständige Beweis für ihre Konstitution wurde erbracht durch Überführung ihres Chlorides in das Anilid:

$$C_6H_5NH.CO.C{:}NOH.NH.C_6H_5 + HOH = C_6H_5NH.CO.CONH.C_6H_5 + NH_2OH$$

Oxanilhydroxamsäureanilid = Oxanilid + Hydroxylamin.

Für den Nachweis des Hydroxylamins wurde die Darstellung von α-Nitrosopropionsäure nach den Angaben von *V. Meyer* und *Janny*[1]) mit gutem Erfolge verwertet. Eine alkalische Lösung von Brenztraubensäure

reagiert nämlich mit freiem Hydroxylamin glatt unter Bildung von α-Nitrosopropionsäure:

$$CH_3CO.CO.OH + NH_2OH = CH_3.C{:}NOH.COOH + H_2O$$

Brenztraubensäure + Hydroxylamin = α-Nitrosopropionsäure

Bei raschem Erhitzen zerfällt die Oxanilhydroxamsäure in CO_2, NH_3 und symmetrischen Diphenylharnstoff.

Diese Reaktion erinnert an das Verhalten der von *Lossen*[1]) synthetisierten Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C{:}NOH.OH$ aus der beim Erhitzen durch eine Beckmannsche Umlagerung Phenylcyanat und des weiteren Diphenylharnstoff entsteht:

$$C_6H_5.C(=HON).OH \longrightarrow OH.C(=N.C_6H_5) \longrightarrow C_6H_5.N{:}CO$$

$$+ H_2O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C{:}O \\ C_6H_5NH \end{matrix} + CO_2$$

Benzhydroxamsäure: Diphenylharnstoff:

$$C_6H_5.NH.CO.C(=HON).OH \longrightarrow OH.C(=N.C_6H_5NH.OC).OH$$

Oxanilhydroxamsäure:

$$\longrightarrow C_6H_5NHCO.N{:}CO + H_2O \longrightarrow$$

$$C_6H_5NH.CONH_2 + CO_2 \qquad 2\,C_6H_5NH.CO.NH_2 = \longrightarrow$$

Monophenylharnstoff[2])

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ CO \\ C_6H_5.NH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH_2 \end{matrix}$$

Diphenylharnstoff

2 Mol. Monophenylharnstoff, dessen intermediäre Bildung bei obiger Umlagerung anzunehmen ist, treten, wie bereits bekannt[2])

---

[1]) A. 161. 347. 175. 275 u. s. w.

[2]) Steiner B. 8. 519. (1875).

bei 150° unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 zu symmetrischen Diphenylharnstoff zusammen.

Durch Einwirkung von Wasser, Alkohol, oder Essigsäure auf Isonitrosotriazolon einerseits, und andererseits durch Übergiessen desselben mit mässig verdünnter Schwefelsäure, oder Behandlung des Oxanilhydroxamsäurechlorids mit heissem Wasser, habe ich nun zwei isomere Produkte von der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_4$ mit grundverschiedenen Eigenschaften erhalten. Beide Substanzen müssen aus dem Isonitrosotriazolon nach Elimination von vier N.-atomen durch den Zusammentritt zweier Triazolreste entstanden sein:

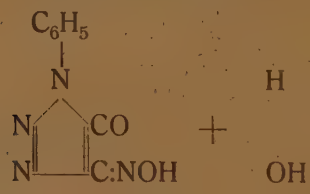
$$2\,C_8H_6O_2N_4 = N_4 + C_{16}H_{12}N_4O_4$$

Isonitrosotriazolon

Nimmt man hierbei eine intermediäre Bildung von Oxanilhydroxamsäure an, so lassen sich beide Isomere als äussere, laktidartige Anhydroderivate dieser Säure konstruieren, je nachdem die Wasserabspaltung zwischen dem H.-atom der Anilido-, oder dem der Oxinidogruppe und dem Hydroxyl stattfindet:

I. Spaltung mit Alkohol, Essigsäure oder Wasser:

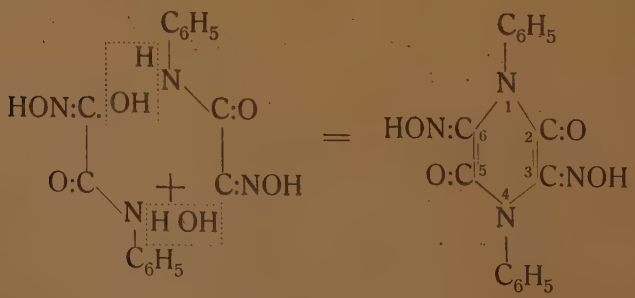
a)



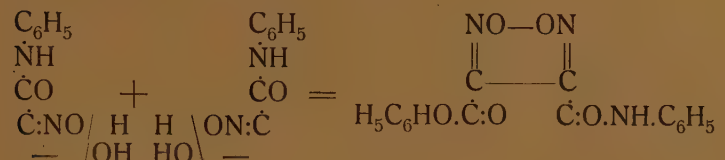
$C_6H_5NHCO.C:NOH.OH$

Oxanilhydroxamsäure

b)



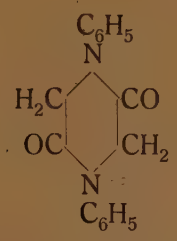
II. Spaltung von Isonitrosotriazolon mit verdünnter H_2SO_4 (bezw. Oxanilhydroxamsäurechlorid + H_2O):



Formel I ist die eines 3-6-Dioximido2-5-diketo-1-4diphenylpiperazins, während das zweite Isomere als Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid aufzufassen ist.

Für beide Möglichkeiten bietet die Literatur ausreichende Anhaltspunkte.

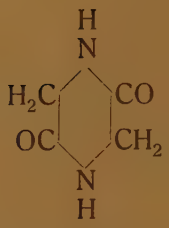
Das Produkt nach Formel I entsteht aus der Oxanilhydroxamsäure, wie Piperazinderivate im Allgemeinen aus Anilidosäuren durch Wasserabspaltung. *P. J. Meyer*[1]) hat als Erster 1-4 Phenyl-2-5-diaci(=diketo=)Piperazin



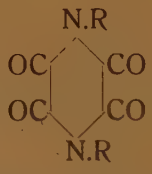
aus Phenylglycin durch Erhitzen für sich, oder mit Essigsäureanhydrid erhalten. Später stellte *Curtius* durch Auflösen von Aminoessigester in heissem Wasser ein 2-5-Diacipiperazin her, das er Glycinanhydrid[2]) nannte:

---

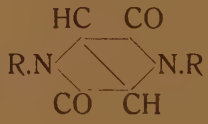
[1]) B. 10. 1967. 1877.
[2]) B. 16. 755. 1883.



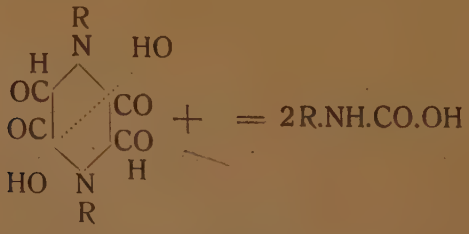
Die 2-5-Diacipiperazine gehen durch vorsichtige Oxydation mit CrO_3 in Tetracipiperazine[1]) (Dioxanilide) vom Typus



über, die *Abenius*[2]) auch durch Oxydation der Dialphyltetrahydropyrazine von der Struktur

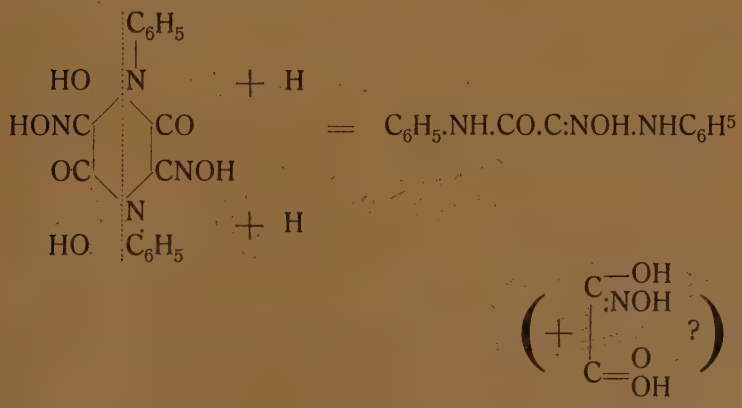


erhalten hat. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien werden die Tetracipiperazine in die entsprechenden Oxanilsäuren zerlegt:



[1]) Bischoff. B. 25. 2954 (1892).
[2]) Abenius Journ. f. prakt. Chem. 40. 428 (89).

Das aus Oxanilhydroxamsäure nach Formel I gewonnene Isomere kann nach seiner Entstehung und Spaltung nur das 2-5-Dioxim des Ketopiperazins sein. $FeCl_3$ gibt damit in alkoholischer Lösung eine Rotfärbung, woraus sich schliessen lässt, dass die NOH-gruppe der Oxanilhydroxamsäure auch in der neuen Verbindung vorhanden ist. Durch verdünnte Alkalien wird es bereits in der Kälte unter heftigem Isonitrilgeruche zersetzt. Hierbei spaltet es Oxanilhydroxamsäureanilid ab, das ich bereits früher durch Synthese erhalten hatte.



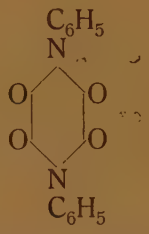
Oxalohydroxamsäure, die nach dieser Formulierung daneben entstehen könnte, war nicht nachweisbar. Eine Wiederholung des Versuches war nicht angängig, weil ich erst zum Schlusse meiner Arbeit ein Verfahren fand, das mir bessern Ausbeuten an Dioximidodiketopiperazin lieferte, als die anfängliche Aufspaltung von Isonitrosotriazolon mit heissem Wasser.

Nach Art des Verfahrens, das *Harries*[1]) zur Überführung von Succinyldialdoxim in S.-dialdehyd anwandte,

---

[1]) B. 35. 1488.
Siehe auch Bouveault und Wahl, Chem. Zentralbl. 04. S. 195.

wurde auch die Oxydation des Diphenylpiperazins zu Dioxanilid versucht.



Die Einwirkung nitroser Gase auf eine essigsaure Lösung des Dioximidodiketodiphenylpiperazins führt aber dessen vollständigen Zerfall in harzige Produkte herbei.

Gegen konzentrierte wässrige Salzsäure ist das Dioximidodiketodiphenylpiperazin ausserordentlich beständig. Dagegen tritt bereits nach schwachem Erwärmen eine völlige Umwandlung ein, wenn man die Substanz in der zehnfachen Menge alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure (1:10) löst. Dieselbe Umwandlung findet auch beim Erwärmen einer Lösung von Dioximidodiketodiphenylpiperazin in Essigsäureanhydrid statt, und merkwürdigerweise auch, wenn man eine äquimolekulare Menge Phenylhydrazin darauf einwirken lässt.

In allen diesen Fällen wird ein Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt um 44° höher liegt als der des Dioximidodiketodiphenylpiperazins. Die Analysenzahlen, die unter sich ausreichend übereinstimmen, lassen die Wahl zwischen einer Formel:

I

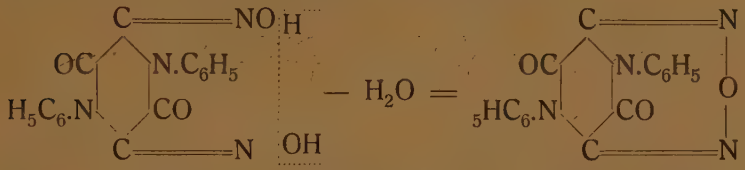
$$C_{16}H_{12}N_4O_3 = \underset{\text{Dioximidodiketodiphenylpiperazin}}{C_{16}H_{12}N_4O_4} \text{ minus } O.$$

und einer zweiten:

II

$$C_{16}H_{10}N_4O_3 = C_{16}H_{12}N_4O_4 \text{ minus } H_2O.$$

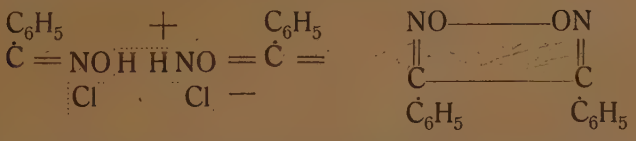
Da obige Agentien aller Wahrscheinlichkeit nach nur wasserabspaltend gewirkt haben können, so wäre aus dem Dioximidodiketodiphenylpiperazin nach Formel II ein Anhydrid entstanden, dessen Konstruktion ich mir einstweilen unter allem Vorbehalt dahin gestatte:



Durch Erwärmen mit wässrigem Alkali mässiger Konzentration wird dieses Anhydrid in Oxanilid, Oxalsäure, Anilin und Ammoniak gespalten. Mehrstündiges Erhitzen mit konzentriert alkoholischem HCl verharzt den grössten Teil der Substanz und liefert daneben Chlorammonium.

Für den Konstitutionsbeweis des zweiten Isomeren $C_{16}H_{12}N_4O_4$, das ich als Derivat der von *A. Müller*[1]) beschriebenen Glyoximperoxyddikarbonsäure auffasse, ist noch eine Vervollständigung seines Abbaus erforderlich.

Seine Entstehung aus Oxanilhydroxamsäurechlorid durch Einwirkung von heissem Wasser (oder besser Natriumacetlösung) hat ihresgleichen in der Bildung von Benzildioximperoxyd aus Benzhydroxamsäurechlorid durch Behandlung mit wässriger Sodalösung:

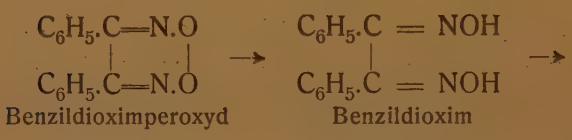


Werner und *Bloch*[2]) beobachteten auch hier den Verlauf der Reaktion nach zwei Richtungen: aus dem Benz-

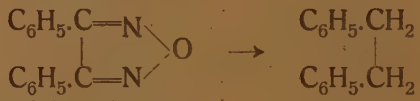
[1]) A. Müller B. 16. 2985 (83).
[2]) B. 32. 1975 (99).

hydroxamsäurechlorid entstehen, wie aus Oxanilhydroxamsäurechlorid, nebeneinander das Glyoximperoxyd und die betr. Hydroxamsäure.

Die Struktur des Benzildioximperoxyds darf durch die Untersuchungen von *Auwers* und *V. Meyer*[1]) für gesichert gelten. Durch Reduktion erhält man daraus, je nach der Stärke der angewandten Reagentien und der Dauer der Einwirkung[2]):



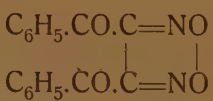
Benzildioximperoxyd — Benzildioxim



Diphenylfurazan — Dibenzyl.

Gegen Alkalien und Salzsäure ist es sehr beständig; beim Vergasen bildet sich Phenylcyanat.

Von diesen Eigenschaften finden sich bei dem Benzoyldioximperoxyd:



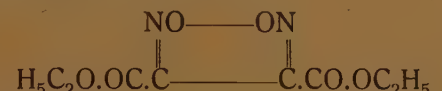
bereits erhebliche Abweichungen. Durch Reduktion entsteht hier kein Furazanderivat, sondern anfänglich das Dioxim und als Endprodukt Dibenzoyläthan. Die Benzoylgruppen des Dioximperoxydes werden schon durch kaltes, alkoholisches Kali abgespalten. Durch alkoholische Salzsäure zerfällt es in Benzoësäure, Oxalsäure und Hydroxylamin.

---

[1]) B. 21. 804 (88).
[2]) B. 19. 183. 1177 (86) Gabriel.

Ein von den genannten Di-Glyoximperoxyden völlig verschiedenes Verhalten zeigt der Glyoximperoxyddikarbonsäurediäthylester, der seit einer Reihe von Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist.

Pröpper[1]) hat ihn zuerst durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Acetessigester erhalten, ihn aber irrtümlich als Oximidoessigester aufgefasst. Acht Jahre später wurde ihm von *Cramer*[2]) auf Grund eingehender Studien die verdoppelte Formel gegeben,



die durch neuere Untersuchungen von *W. Beckh* bestätigt worden ist.

Der Glyoximperoxyddikarbonsäureester ist nicht destillierbar, wie die übrigen Glieder dieser Körperklasse und widersteht auch hartnäckig jeder Reduktion. Da auch die geringsten Eingriffe von Alkalien oder Säuren einen vollständigen Zerfall des Moleküls in $CO_2 + HCN$, bezw. Oxalsäure und Hydroxylamin, bewirken, so war *Beckh* anfänglich geneigt, für diese Verbindung eine weniger stabile Struktur anzunehmen, als sie durch die *Cramer*sche Formel gegeben ist, etwa:

Die Synthese des *Pröpper*schen Körpers aus Dioxyweinsäure und Hydroxylamin, durch welche die Existenz einer viergliedrigen Kohlenstoffkette erwiesen ist, hat *Beckh* aber schliesslich zur Anerkennung der *Cramer*schen Formel geführt.

---

[1]) Ann. 222. 46 (82). [2]) B. 23. 3496 (90).
[3]) B. 30. 153 (97).

Die Eigenschaften des von mir dargestellten Glyoximperoxyddikarbonsäureanilides zeigen mehrfache Analogien mit den Merkmalen des letztgenannten Peroxydes. Von dem isomeren Dioximidodiketodiphenylpiperazin unterscheidet es sich ausser in Form, Farbe und Schmelzpunkt, durch seine leichte Löslichkeit in Aceton, durch das Fehlen der $FeCl_3$-reaktion, und durch seine geringe Löslichkeit in kalter, wässriger Kalilauge. Ein Acetylderivat ist nicht darstellbar, es sind also keine OH-gruppen darin disponibel. Eine Wasserabspaltung, wie beim Isomeren, findet weder durch Essigsäureanhydrid, noch durch alkoholische Salz- oder Schwefelsäure statt. Auch Phenylhydrazin wirkt nicht darauf ein.

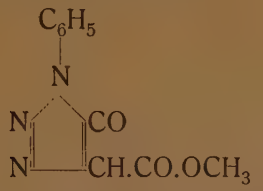
Dem trägen Verhalten dieses Produktes gegen Säuren und Oxydantien steht seine grosse Labilität gegenüber, mit der es bei der Reduktion und der Kalispaltung reagiert. Reduktion mit Zink führt sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung zu einem vollständigen Zerfall des Moleküls in stark nach Isonitril riechende Schmieren. Mit Zinnchlorür entsteht wohl ein Reduktionsprodukt, es stellt aber ein untrennbares Gemisch zweier Substanzen dar. Verdünnte Alkalien bewirken bereits durch gelindes Erwärmen, unter Auftreten heftigen Isonitril- und Ammoniakgeruches, den Zerfall des Körpers in ölige Produkte, aus denen ich Anilin und symmetrischen Diphenylharnstoff isolieren konnte. Wahrscheinlich findet hierbei intermediär die Bildung von Phenylisocyanat statt, das bekanntlich mit Wasser zu Diphenylharnstoff zusammentritt:

$$2\,C_6H_5.N{:}C{:}O + H_2O = \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ CO \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + CO_2$$

Die Untersuchungen über die Konstitution dieses Glyoximperoxydes werden fortgesetzt.

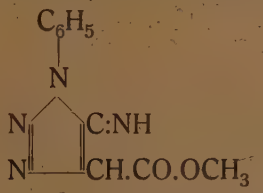
Experimenteller Teil.

Die Darstellung des 1-Phenyl-5-triazolon-4-karbonsäuremethylesters,



durch Kondensation von Phenylazid mit Malonsäuremethylester erfolgte nach den Angaben von *O. Dimroth*[1]) und *Eberhardt*[2]).

Verwendet man hierzu käuflichen Malonsäureester, der häufig mit Cyanessigester verunreinigt ist, so entsteht nebenher auch das Kondensationsprodukt von Phenylazid und Cyanessigester, ein Körper der bereits von *Werner*[3]) synthetisiert und als 1-Phenyl-5-imino 1-2-3-triazol-4-karbonsäuremethylester beschrieben worden ist:



[1]) Ber. 35. 1032. [2]) Tübing. Dissert. 1902.
[3]) Tübing. Dissert. 1902. Dimroth Ann. 335.

Weisse Tafeln. Schmelzpunkt 175°.

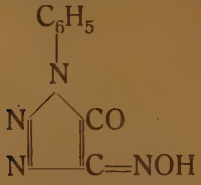
0,1526 Substanz gaben 0,3074 CO_2 und 0,0646 H_2O

$C_{10}H_{10}N_4O_2$ (218,2)

Ber.: 55,02% C; 4,62% H.

Gef.: 54,93% C; 4,73% H.

1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon.



10,0 reiner Ketoester werden unter 50 ccm heissem Wasser geschmolzen und vorsichtig mit 8,0 festem Kaliumhydroxyd (= 3 Mol.) versetzt. Die Verseifung ist nach $^1/_4$ stündigem Kochen völlig beendet. Die erkaltete Lösung wird auf ca. 100 ccm verdünnt und mit einer konzentriert wässerigen Lösung von 3,5 Natriumnitrit (= 1 Mol.) versetzt. Unter Eiskühlung und stetem Rühren lässt man nun, durch einen Tropftrichter langsam soviel verdünnte (ca. 10%) Salzsäure hinzufliessen, als zur Ausscheidung des Isonitrosotriazolons erforderlich ist. Zu Anfang der Reaktion löst sich das entstehende Isonitrosotriazolon mit rotblauer Farbe in der alkalischen Flüssigkeit auf; erst wenn der grösste Teil der Säure hinzugeflossen ist, beginnt unter heftigem Schäumen (CO_2-entwickelung) die völlige Abscheidung eines feinpulverigen, reingelben Niederschlags. Ein grösserer Überschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, weil sich Isonitrosotriazolon darin unter Zersetzung löst. Nach zweistündigem Stehenlassen in einem dunklen, kühlen Raume bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit wenig Wasser nach und trocknet ihn, vor Licht geschützt, im Vakuum. Zur Gewinnung analysenreiner Substanz löst man das getrocknete Triazolon in wenig Äther und fällt es

daraus mit viel leichtsiedendem (30—50°) Ligroin. Das so erhaltene Produkt bildet kleine, seidenglänzende Nadeln von zitronengelber Farbe, die sich etwas in Wasser und sehr leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform oder Eisessig lösen. Beim Erwärmen färbt es sich bald dunkel, bei 195° ist es völlig zersetzt.

Unter Licht- und Luftabschluss ist das Isonitrosotriazolon einige Tage haltbar. Das zersetzte Präparat ist dunkler gefärbt und nicht mehr völlig in Äther löslich.

Für alle nachfolgenden Untersuchungen musste das Isonitrosotriazolon jedesmal frisch dargestellt und sofort verarbeitet werden.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

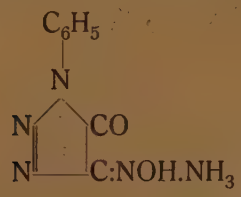
0,2134 Substanz gaben 0,3928 CO_2 und 0,0565 H_2O
0,1020 „ „ 26,4 ccm Stickstoff (740 mm 19°)

$C_8H_6N_4O_2$ (190,2)

Ber.: 50,47% C; 3,17% H; 29,53% N
Gef.: 50,20% C; 2,96% H; 29,46% N

Anmerkung: Einwirkung von salpetriger Säure auf freies Phenyloxytriazol gibt natürlich dasselbe Nitrosotriazolon.

Ammonsalz des Isonitrosotriazolons.



In eine absolut ätherische Lösung von 2,0 Isonitrosotriazolon leitet man unter starker Kühlung einen langsamen Strom von gasförmigem, über Ätzkalk getrockneten Ammoniak. Das Ammonsalz scheidet sich in Form violetter Täfelchen ab. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, und verliert bereits an der Luft NH_3. Die wässrige

Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von Säuren wieder gelbes Nitrosotriazolon aus.

Seiner grossen Zersetzlichkeit wegen, konnte es nicht umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde das rohe Produkt mit etwas Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

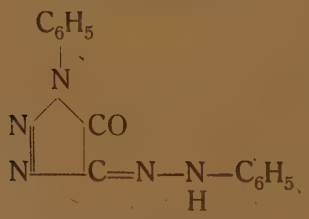
0,8342 Substanz gaben 24,2 ccm Stickstoff (729 mm 15°)

Ber.: $C_8H_9N_5O_2$ (207,2) = 33,85% N.

Gef.: 33,11% N.

Die wässrigen Lösungen des Kalium- und Natriumsalzes sind nur wenige Sekunden unzersetzt haltbar; dabei geht die Farbe der Lösung unter Auftreten von Isonitrilgeruch aus Rotblau in Grau über. Eine Titration des Isonitrosotriazolons mit $^1/_{10}$ KOH war daher weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung ausführbar.

Einwirkung von Diazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-oxytriazolon-4-karbonsäure.



1-Phenyl-5-triazolon-4-phenylhydrazon.

Für die Darstellung dieses Körpers, den Eberhardt aus Phenyloxytriazol und Diazoniumchlorid in stark alkalischer Lösung erhielt, ist die für die Gewinnung des Nitrosotriazolons vorgeschriebene Methode ebenfalls gut anwendbar.

10,0 g Ketoester werden unter 20 ccm Wasser geschmolzen und durch $^1/_4$ stündiges Kochen mit 8,0 KOH verseift. Man säuert dann mit verdünnter Salzsäure an und diazotiert in der Kälte mit einer Lösung von 4,7 Anilin,

12,5 Salzsäure (36%) und 3,6 Natriumnitrit, in 150 ccm Wasser.

Der rote Niederschlag wird nach dem Auswaschen aus einer Mischung von Aceton und Alkohol (zu gleichen Teilen) umkristallisiert. Schmelzpunkt 131°—132° und alle übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben *Eberhardts* überein.

Ausbeute ca. 60% der Theorie.

Einwirkung von Diazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-triazolon-4-karbonsäure.

2,0 nach *Eberhardt* dargestellter Ketosäure werden in 20 ccm Wasser mit 1,5 kristallisiertem Natriumkarbonat (= $^1/_2$ Mol) neutralisiert und zu dieser Lösung bei 0° eine aequimolekulare Diazoniumlösung von 0,93 Anilin, 3,0 Salzsäure (36%) und 0,71 Natriumnitrit in ca. 50 ccm Wasser gegeben.

Nach wenigen Minuten beginnt sich die Lösung unter lebhafter Gasentwickelung zu trüben und setzt harzige Ausscheidungen ab, die keiner weiteren Untersuchung zugänglich sind.

Die Einwirkung von salpetriger Säure unter gleichen Bedingungen führte zu demselben negativen Ergebnis.

Einwirkung von Diazoniumchlorid bezw. salpetrige Säure auf α- und β-Mesityloxydoxalsäure.

Diese Versuche wurden nur mit geringen Mengen eines mir von Herrn Prof. *Dimroth* überlassenen Präparates angestellt, sodass keine Analysen ausgeführt werden konnten. Die Verseifung der Ester, bezw. ihre Umwandlung aus der β- in die α-Form erfolgte nach *Claisens* Angaben Ann. 291. Die Zugabe der berechneten Menge Diazoniumlösung bezw. des Natriumnitrits geschah wie oben unter Kühlung.

In der β-Säure:

trat in beiden Fällen nach kurzer Zeit Gasentwicklung und Abscheidung harziger Produkte ein, während sich auf Zugabe von $C_6H_5N{:}N.Cl$ zur α-Säure:

ein hochrot gefärbtes, pulveriges Produkt abschied, das bei Temperaturen über 0° weich wurde und sich rasch dunkelbraun färbte. Nach dem Trocknen auf Tontellern bildet es eine harzige Masse, die nicht krystallisiert.

Das Nitrosoderivat der α-Mesityloxydoxalsäure scheint aus Äther in Form leicht zersetzlicher Nadeln von durchdringendem Geruche zu krystallisieren.

Oxanilhydroxamsäurechlorid.

$C_6H_5NH.CO.C{:}NOH.Cl$

30,0 Isonitrosotriazolon werden allmählich in 200 ccm 36% Salzsäure eingetragen. Anfänglich erfolgt Lösung, dann beginnt unter starkem Schäumen die Bildung des Chlorids, die ohne Anwendung von Wärme vor sich geht und beendet ist, wenn die gelbe Masse nach einem anfänglichen Farbenumschlag in Rot wieder nahezu farblos geworden ist. Man lässt über Nacht stehen, saugt die abgeschiedenen Krystalle auf Glaswolle ab und trocknet sie auf Tontellern im Vakuum.

Ausbeute: 30 g = 95% der Theorie. Für Analysenzwecke löst man die getrockneten Krystalle in Äther und versetzt mit leichtsiedendem Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das

Chlorid in Form langer, nach mehrmaliger Krystallisation völlig farbloser[1]), harter Nadeln aus. Es löst sich in Alkohol, Äther, konzentrierter Salzsäure (und in Kalilauge). Bei längerer Aufbewahrung verliert der Stoff HCl; an feuchter Luft zerfliesst er zu einer grünlichen, schmierigen Substanz. Durch Kochen mit Wasser geht er in Oxanilhydroxamsäure und Glyoximperoxydikarbonsäureanilid über.

Oxanilhydroxamsäurechlorid erleidet bei ca. 160° eine Zersetzung, die bei 180° völlig beendet ist.

Die Chlorbestimmung nach *Carius* war schwer ausführbar, weil im Einschlussrohr Verkohlung eintrat. Die Substanz wurde daher in wenig Methylalkohol ohne Anwendung von Wärme gelöst und mit methylalkoholischer Silbernitratlösung (1 : 20) erwärmt. Hierauf wurde bis zur vollständigen Ausfällung warmes, destilliertes Wasser hinzugegeben. Der gesamte Niederschlag wurde nach dem Absetzen auf einen Goochtiegel filtriert, sodann die mit ausgefällte organische Substanz mit warmem Methylalkohol und Aceton hinweggewaschen und mit destilliertem Wasser nachgespült. Der Rückstand von AgCl wurde bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2096 Substanz gaben 0,1474 AgCl *(Carius)*
II. 0,5734 „ „ 0,4060 AgCl
III. 0,1604 „ „ 20,4 ccm Stickstoff (730 mm 20°)
IV. 0,1562 „ „ 0,2758 CO_2 und 0,0532 H_2O

$C_8H_7O_2N_2Cl$ (198,53)

Ber.: 48,36% C; 3,55% H; 14,15% N; 17,86% Cl.
Gef.: 48,15% C; 3,81% H; 14,23% N; 17,39% Cl.
17,51% Cl.

[1]) Anmerkung: Einleitung von trocknem HCl in eine konzentriert ätherische Lösung von Nitrosotriazolon bis zur Sättigung liefert nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum ebenfalls ein ungefärbtes Präparat.

Oxanilhydroxamsäureanilid.

$C_6H_5NH.CO.C:NOH.HN.C_6H_5$

2,0 gepulvertes Oxanilhydroxamsäurechlorid werden mit einer Lösung von 2,0 (= 2 Mol.) Anilin in 5 ccm Äther innig verrührt. Nach einiger Zeit bildet sich unter starker Erwärmung eine harte Masse. Man pulvert sie, löst mit verdünnter Salzsäure das überschüssige Anilin heraus und krystallisiert aus 96% Äthylalkohol um. Die erhaltenen Nadeln sind farblos, lösen sich in Äther, Aceton, Alkohol und Benzol. Aus ihrer Lösung in Kalilauge sind sie durch Säuren unverändert fällbar. Schmelzpunkt 180°.

Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0,1150 Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff (724 mm 16°)
0,1550 „ „ 0,3740 CO_2 und 0,0734 H_2O

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255,2)

Ber.: 65,83% C; 5,13% H; 16,50% N.
Gef.: 65,83% C; 5,29% H; 16,83% N.

Aufspaltung des Oxanilhydroxamsäureanilids.

a) Oxanilid.

$C_6H_5NH.CO.CO.HNC_6H_5$

3,0 Oxanilhydroxamsäureanilid werden mit 25 ccm 36% Salzsäure und der gleichen Menge Äthylalkohol zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert von dem ungelösten Rückstand ab, wäscht diesen gut aus und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus viel Benzol um.

Das so erhaltene Oxanilid bildet feine, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 245°; beim Kochen mit Kalilauge tritt Zerfall in Anilin (*Runge*sche Reaktion) und Oxalsäure ein. (Nachweis mit $CaCl_2$).

Zur weiteren Identifizierung diente eine Stickstoffbestimmung.

0,1755 Subst. gaben 18,4 ccm Stickstoff (721 mm und 16°

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (241,1)

Ber.: 11,65% N; Gef.: 11,81% N.

b) α-Isonitrosopropionsäure.

$CH_3C{:}NOH.CO.OH$.

Das salzsaure Filtrat vom Oxanilid wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält ausser dem Hydroxylaminchlorhydrat auch etwas salzsaures Anilin, das durch partielle Spaltung des Oxanilids entsteht. Die wässrige Lösung zeigt die reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins auf *Fehlings* Lösung, Silbernitrat, Ferrisalz etc. und bildet durch Einwirkung von Pyrotraubensäure die α-Isonitrosopropionsäure.

Zu diesem Zwecke wird 1,0 Pyrotraubensäure (CH_3 CO.COOH) mit überschüssiger 10%iger Sodalösung neutralisiert und unter Kühlung mit der ebenfalls durch cryst. Ca_2CO_3 neutralisierten Hydroxylaminlösung versetzt. Man lässt über Nacht stehen, schüttelt dann die alkalische Lösung zur Entfernung geringer Mengen von Anilin und eines Nebenproduktes (s. B. 15) mit wenig Äther aus und extrahiert schliesslich die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit viel Äther.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bildet die α-Isonitrosopropionsäure einen schweren, farblosen, krystallinischen Niederschlag, der sich in heissem Äther nur schwer löst. Der Zersetzungspunkt der mit Äther abgewaschenen Krystalle liegt genau bei 177°. Die Substanz hinterlässt dabei, wie auch die Angaben *V. Meyers* lauten, keinen Rückstand.

Oxanilhydroxamsäure.

$C_6H_5CO.C:NOH.OH.$

30,0 Oxanilhydroxamsäurechlorid werden mit ca. 1 Liter heissen Wassers übergossen und eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten. Hierauf filtriert man heiss von nebenher entstandenen Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid ab. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Gallerte, in die deutlich ausgebildete Krystalle eingebettet sind. Die Gallerte wird nach dem völligen Erkalten durch kräftiges Schütteln mit wenig Äther im Scheidetrichter verflüssigt, wobei sich die in Äther und kaltem Wasser wenig löslichen Nadeln auf der Trennungsschicht zwischen Äther und Wasser sammeln. Die im Vakuum getrockneten Krystalle sind analysenrein, wenn man reine Ausgangsmaterialien angewandt hat. Andernfalls krystallisiert man aus wenig Äthylalkohol um.

Ausbeute aus 30,0 Chlorid ca. 6,0 analysenreine Oxanilhydroxamsäure.

Die Säure krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei 163° unter Gasentwicklung zersetzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther oder Benzol und scheidet sich aus ihren Lösungen meist gallertig aus. Die wässrige Lösung rötet Lackmus.

Mit Eisenchlorid gibt sie die für Hydroxamsäuren charakteristische tiefrote Färbung und mit Kupferacetat entsteht ein sattgrün gefärbtes Cu.salz.

0,1090 Substanz gaben 15,2 ccm Stickstoff (734 mm 22°)
0,1968 „ 0,3870 CO_2 und 0,0806 H_2O.

$C_8H_8N_2O_3$ (180,1)

Ber.: 53,30% C; 4,47% H; 15,59% N.
Gef.: 53,62% C; 4,58% H; 15 58% N.

Symmetrischer Diphenylharnstoff

$C_6H_5NH.CONHC_6H_5$

als Spaltprodukt der Oxanilhydroxamsäure.

2,0 Oxanilhydroxamsäure werden in einem trockenen Fraktionierkölbchen mit weitem Ansatzrohr am Vakuum in einem Paraffinbade erwärmt. Unter starkem Aufschäumen sublimiert eine weisse Substanz in den Kolbenhals und die Vorlage, die aus wenig Alkohol in langen, farblosen Spiessen vom Schmelzpunkt 240° krystallisiert.

Ausbeute ca. 0,5 g.

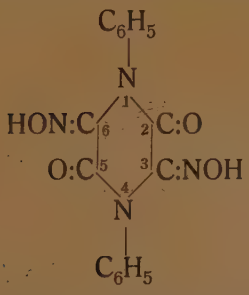
0,0850 Substanz gaben 10,4 ccm Stickstoff (740 mm 27°)

$C_{13}H_{12}ON_2$ (212,2)

Ber.: 13,23% N; Gef.: 13,55% N.

In den gasigen Produkten, die bei der Sublimation auftreten, war Ammoniak durch seinen Geruch und die Bräunung von Curcumapapier nachweisbar, CO_2 mit Barytwasser.

3-6-Dioximido-2-5-diketo-l-4-diphenylpiperazin.



Zu Anfang meiner Versuche stellte ich dieses Produkt durch Übergiessen von 1 Teil Isonitrosotriazolon mit der 100fachen Menge heissen Wassers dar. Das Isonitrosotriazolon geht hierbei unter starkem Schäumen und Auf-

treten von Isonitrilgeruch in eine weissliche, voluminöse Substanz über, die nur zu einem ganz geringen Teil aus Dioximidodiketodiphenylpiperazin besteht.

Beim Umkrystallisieren aus Aceton bleiben die nebenher entstandenen Produkte (Oxanilhydroxamsäure und Glyoxim-peroxyddikarbonsäureanilid) in der Mutterlauge zurück, während das in Aceton nur sehr schwer und in der Wärme lösliche Piperazin in Form glänzender, grünlich weissen Täfelchen auskrystallisiert.

Aus 50 g Ketoester waren nach diesem Verfahren nur 3 g Dioximidodiketodiphenylpiperazin erhältlich.

Die Ausbeute an nahezu analysenreinem Dioximido-diketodiphenylpiperazin gestaltet sich aber weit ergiebiger, wenn man die Zersetzung des Isonitrosotriazolons nicht mit heissem Wasser, sondern mit Alkohol in folgender Weise bewerkstelligt:

10,0 frisch dargestelltes Isonitrosotriazolon werden in wenig Äthyl- oder Methylalkohol gelöst. Die ev. filtrierte Aösung wird am Rückflusskühler erwärmt. Nach wenigen Minuten vollzieht sich unter starker Selbsterwärmung und unter Entweichen von Stickstoff und etwas Isonitril die Bildung des Piperazinderivates, das sofort in glänzenden Blättchen aus der Lösung stürzt. Nach dem Erkalten filtriert man die Krystalle ab, schüttelt sie in der Kälte mit Aceton aus und krystallisiert zur Analyse aus viel siedendem Aceton um. Erhalten: 4,0.

Das Dioximidodiketopiperazin ist in Aceton, Essig-äther, oder Methylalkohol schwer-, in Wasser oder Äther unlöslich. Die methylalkohdlische Lösung wird durch einen Tropfen verdünnter $FeCl_3$ rot gefärbt. Konzentriert wässrige Salzsäure wirkt selbst nach mehrstündigem Kochen nicht verändernd darauf ein. Dagegen wird es bereits durch gelindes Erwärmen mit schwach salz- oder schwefelsäure-

haltigem Alkohol, desgl. mit Essiganhydrid oder mit Phenylhydrazin verändert.

In verdünnten Alkalien ist es bereits in der Kälte unter Zersetzung und Auftreten starken Isonitrilgeruches löslich. Zersetzungspunkt 195°.

0,1282 Substanz gaben 19,6 ccm N (735 mm und 16°)
0,2082 „ „ 0,4516 CO_2 und 0,0714 H_2O.

$C_8H_6O_2N_2$ (162,1).

Ber.: 59,22% C; 3,73% H; 17,32% N.
Gef.: 59,16% C; 3,83% H; 17,46% N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im *Eykmann*schen Depressimeter ergab eine Verdoppelung obiger Formel:

I. Phenol: 22,98 Substanz: 0,1874 Δ : 0,200° = 306
II. „ 22,98 „ 0,2838 Δ : 0,300° = 309

Ber.: 324 = $C_{16}H_{12}O_4N_4$.

Alkalische Aufspaltung des Dioximidodiketodiphenylpiperazins. Oxanilhydroxamsäureanilid.

$C_6H_5.NH.COC:NOH.HN.C_6H_5$.

2,0 fein gepulvertes Dioximidodiketodiphenylpiperazin werden in 20 ccm Wasser suspendiert und bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung mit 10% Natronlauge versetzt. Hierbei tritt heftiger Isonitrilgeruch auf. Man filtriert von einigen unlöslichen Flocken ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, wäscht die ausgefüllte Substanz mit Wasser aus und krystallisiert das getrocknete Produkt aus Benzol oder Alkohol um.

Die Analyse und ein Vergleich der übrigen Eigenschaften ergab die Identität dieses Spaltproduktes mit dem von mir aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Anilin synthetisierten Anilides.

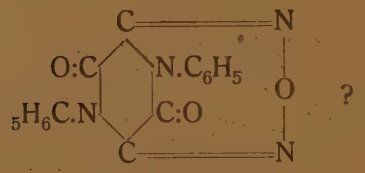
Ausbeute quantitativ.

0,1266 Substanz gaben 17,9 ccm N (743 mm 17°)
0,2008 „ 0,4860 CO_2 und 0,0946 H_2O

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255,2)

Ber.: 65,83% C; 5,13% H; 16,50% N;
Gef.: 66,01% C; 5,27% H; 16,28% N.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Dioximidodiketodiphenylpiperazin.



$C_{16}H_{10}O_3N_4$ oder $C_{16}H_{12}O_3N_4$

6,4 Dioximidodiketodiphenylpiperazin (= 2 Mol) werden mit einer Lösung von 1 ccm konzentrierter Salzsäure in 25 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs erfolgt Auflösung des Piperazins, [die in reinem Alkohol viel schwerer stattfindet]. Dann scheidet die Flüssigkeit unter heftigem Schäumen die neugebildeten Krystalle ab. Nach dem Erkalten werden sie abgesaugt, mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und zur Analyse aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert.

Ausbeute 2,5.

Durch Erwärmen von Dioximidodiketodiphenylpiperazin mit alkoholischer Schwefelsäure (1 : 20) oder mit Essigsäureanhydrid entsteht dasselbe Produkt.

Ebenso erhält man es bereits bei Zimmertemperatur, wenn man 1,6 des Piperazinderivates und 0,6 Phenylhydrazin (= 1 Mol) in je 10 ccm Eisessig gelöst zusammen gibt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich.

Wenn die heftige Einwirkung nachgelassen hat, erwärmt man auf dem Wasserbade unter Zugabe von Eisessig bis zur völligen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in Form kleiner rötlichgrauer Tafeln ab, die selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht völlig farblos werden.

Ausbeute 1,2.

In ganz reinem Zustande (aus Alkohol + HCl) bildet die Substanz silberweisse Täfelchen vom Schmelzpunkt 239°. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt um 4—8° herab. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther oder Benzol sehr schwer löslich. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion. In konzentrierter Natronlauge löst es sich langsam und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Längeres Erwärmen mit methylalkoholischem Kali (= 2 Mol) führt zu einem wasserlöslichen Produkt vom Schmelzpunkt 142°, das Gegenstand weiterer Untersuchungen ist. Kocht man die Substanz ca. 2 Stunden mit HCl gesättigtem Alkohol, so verharzt sie zum grössten Teil. Daneben entsteht aus ca. 3,0 Substanz 0,2 eines wasserlöslichen Salzes, das in federartig gruppierten Octaederen krystallisiert, auf dem Platinbleche rückstandlos verdampft, mit NaOH Ammoniak entwickelt und die Chlorsilberreaktion gibt, mithin nur Chlorammonium sein kann.

I. 0,2382 Substanz gaben 38,6 ccm Stickstoff (728 mm 16°)
II. 0,1164 „ „ 19,2 „ „ (731 mm 24°)
III. 0,3026 „ „ 0,6914 CO_2 und 0,1086 H_2O;
IV. 0,1574 „ „ 0,3624 „ „ 0,0564 „
V. 0,2246 „ „ 0,5118 „ „ 0,0796 „
VI. 0,2940 „ „ 0,6718 „ „ 0,1140 „

$C_{16}H_{10}O_3N_4$ (306,2)
Ber.: 62,70% C; 3,29% H; 18,34% N.

$C_{16}H_{12}O_3N_4$ (308,2)
62,30% C; 3,92% H; 18,22% N.

Gef.: I. 62,31% C; 4,01% H; 18,33% N.
II. 62,79% C; 4,00% H; 18,23% N.
III. 62,15% C; 3,96% H;
IV. 62,32% C; 4,14% H:

Alkalische Aufspaltung von $C_{16}H_{10}{}^{(H_{12})}O_3N_4$ in Oxanilid, Ammoniak, Anilin und Oxalsäure.

3,0 gepulverte Substanz werden mit einer Lösung von 3,0 Kaliumhydroxyd in 30 ccm H_2O 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheiden sich ölige Tropfen ab, die nach Anilin riechen. Schüttelt man nach dem Erkalten die gesamte Lösung mit Äther aus, so sammeln sich auf der Trennungsschicht geringe Mengen von Krystallen, die aus viel Alkohol oder Benzol umkrystallisiert bei 245° schmelzen.

Die Stickstoffanalyse und ein Vergleich der übrigen Eigenschaften ergab die Identität dieses Produktes mit Oxanilid.

Erhalten: 0,3 analysenreine Substanz.

0,1433 Substanz gaben 15,1 ccm Stickstoff (734 mm 21°)

$C_{14}H_{12}N_2O_3$

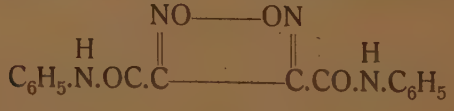
Ber.: 11,65% N. Gef.: 11,81% N.

Aus dem ätherischen Auszug resultiert nach dem Eindampfen ein braunes zähes Öl, das etwas Anilin enthält.

Säuert man das alkalische Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, so entstehen starke Salmiaknebel.

Nach dem Versetzen dieser Lösung mit überschüssigem Natriumacetat erzeugt $CaCl_2$ darin eine reichliche Fällung von Calciumoxalat.

Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid.



a) 30,0 frisch dargestelltes Isonitrosotriazolon erwärmt man auf dem Wasserbade mit der 10 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bis sich nach dem Aufhören der Gasentwicklung ein gelblicher, pulveriger Niederschlag abgeschieden hat. Man filtriert ihn noch heiss von der Mutterlauge ab und wäscht ihn bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heissem Wasser.

Das Produkt stellt nach der Krystallisation aus Alkohol derbe, stark lichtbrechende Prismen dar, die bei 187° schmelzen.

Ausbeute: 12,0 Rohrprodukt = 50% der Theorie.

b) 30,0 Oxanilhydroxamsäurechlorid werden mit einer Lösung von 20,0 (= je $1^1/_2$ Mol.) krystallisiertem Natriumacetat in 300 ccm Wasser 2 Stunden lang im Kochen erhalten, bis der anfängliche heftige Geruch (nach Phenylcyanat?) verschwunden ist. Das bräunliche Pulver, das sich ausgeschieden hat, wird auf ein Filter gegeben, erst mit heissem Wasser und dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen und wie nach a) aus Alkohol umkrystallisiert.

Ausbeute: 6,0 reine Substanz.

Durch Kochen von Oxanilhydroxamsäurechlorid mit heissem Wasser allein ist das Produkt ebenfalls darstellbar, jedoch entsteht hierbei in überwiegender Menge Oxanilhydroxamsäure.

I. 0,1436 Substanz gaben 0,3118 CO_2 und 0,0524 H_2O
II. 0,1548 „ „ 0,3354 „ „ 0,0566 „
III. 0,1260 „ „ 19,6 ccm Stickstoff (743 mm 22°)
IV. 0,1694 „ „ 26,4 „ „ (736 „ 25°)

$C_8H_6O_2N_2$ (162,1)

Ber.: 59,22% C; 3,73% H; 17,32% N.
Gef.: 59,22% C; 4,08% H; 17,59% N.
59,10% C; 4,09% H; 17,33% N.

Die Bruttoformel ist, wie die Molekulargewichtsbestimmung im Depressimeter ergab, auch für diesen Körper zu verdoppeln.

M.-G.

I. Phenol 23,03; Substanz 0,0878; $\Delta = 0{,}090^0 = 318$
II. „ 23,03; „ 0,1738; $\Delta = 0{,}190^0 = 305$

Ber.: $C_{16}H_{12}N_4O_4 = 324{,}2$.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid.

2,0 Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid, in wenig Eisessig gelöst, werden mit einer essigsauren Lösung von 2,0 Chromsäure versetzt. Beim Erwärmen entwickelt sich reichlich CO_2. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich rotgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187° aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht völlig farblos zu erhalten sind. Erhalten: 1,0.

Die Analyse ergibt, dass der ursprüngliche Körper durch mechanische Einschlüsse von CrO_3 gefärbt, im übrigen aber unverändert geblieben ist.

I. 0,1612 Substanz gaben 24,6 ccm Stickstoff (737 mm 16°)
II. 0,1054 „ „ 16,4 „ „ (737 mm 20°)
III. 0,1672 „ „ 0,3638 CO_2 und 0,0580 H_2O.

$(C_{16}H_{12}O_4N_4)$ (324,2)

Ber.: 59,22% C; 3,73% H; 17,32% N.
Gef.: 59,34% C; 3,88% H; 17,48% N.
17,58% N.

Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig gibt dasselbe Resultat.

Reduktionsversuche.

Die Reduktion wurde in alkoholisch salzsäuregesättigter Lösung mit Zinnchlorür, und in Eisessig mit demselben Mittel bei verschiedenen Temperaturen und unter mehrfacher

Modifikation der Mengenverhältnisse ausgeführt (mit 1, 2 und 4 Mol. $SnCl_2$). Bei allen Versuchen wurde ein untrennbares Krystallgemenge erhalten, das trotz vielfachen Umkrystallisierens keine einheitlichen Analysenresultate liefert. Aluminiumamalgam in neutral-alkoholischer Lösung hatte denselben Erfolg. Zinnstaub und Eisessig liefern unter Auftreten von Isonitrilgeruch eine harzige Schmiere; ebenso wirkt Zink in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung.

Einwirkung von Salzsäure.

Durch konzentriert wässrige Salzsäure wird das Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid selbst nach mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler nicht verändert. 1,6 Substanz, mit 10 ccm konzentrierte Salzsäure im Einschlussrohr 6 Stunden lang bei 180° erhitzt, blieben ebenfalls völlig unverändert. Alkoholische Salzsäure verharzt bei 150° einen Teil der Substanz: etwa $^1/_3$ der angewandten Menge wird unverändert wieder erhalten.

Ein Acetylderivat und ein Phenylhydrazon waren auch nicht darstellbar.

Aufspaltung mit Kaliumhydroxyd in symmetrischen Diphenylharnstoff.

a) 3,0 Glyoximperoxyddikarbonsäureanilid werden mit 1,0 (= 2 Mol.) Kaliumhydroxyd und 20 ccm Methylalkohol etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Auftreten starken Isonitrilgeruches erfolgt zuerst eine Auflösung. Dann setzt sich ein braunes Pulver zu Boden, das durch Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser vollständig gefällt wird. Es krystallisiert aus Alkohol in langen Spiessen vom Schmelzpunkt 240°, und ist, wie der Vergleich und die Analyse ergeben, mit Diphenylharnstoff identisch.

b) Verwendet man zur Spaltung 20 ccm wässerige 25% Kalilauge, so tritt ebenso wie oben unter heftigem Isonitril- und Ammoniakgeruch Zersetzung ein. Es scheiden sich ölige Tropfen ab, die eine Lösung von Diphenylharnstoff in Anilin darstellen. Man schüttelt mit Äther aus, verdunstet die getrocknete ätherische Lösung auf dem Wasserbade und befreit die ausgeschiedenen Krystalle auf Tontellern durch Übergiessen mit etwas Äther von anhaftendem Anilin; oder man hebt die ölige Ausscheidung ab und löst mit verdünnter Salzsäure das Anilin heraus, wobei sich der in Wasser und verdünnte HCl unlösliche Diphenylharnstoff krystallinisch abscheidet.

Ausbeute: 0,5 Diphenylharnstoff.

0,0930 Substanz gaben 11,1 ccm Stickstoff (738 mm 19°)
0,1928 „ „ 0,5215 CO_2 und 0,0949 H_2O.

$C_{13}H_{12}ON_2$ (212,2).

Ber.: 73,51% C; 5,69% H; 13,23% N.
Gef.: 73,77% C; 5,50% H; 13,55% N.